

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011年9月1日(01.09.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/105519 A1

- (51) 国際特許分類:
C03C 8/02 (2006.01) H01M 8/02 (2006.01)
C03C 8/24 (2006.01) H01M 8/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/054194
- (22) 国際出願日: 2011年2月24日(24.02.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-039086 2010年2月24日(24.02.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本山村硝子株式会社 (NIHON YAMAMURA GLASS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6608580 兵庫県尼崎市西向島町15番1 Hyogo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 赤松 貴文 (AKAMATSU, Takafumi) [JP/JP]; 〒6608580 兵庫県尼崎市西向島町15番1 日本山村硝子株式会社内 Hyogo (JP). 真弓 禎隆 (MAYUMI, Yoshitaka) [JP/JP]; 〒6608580 兵庫県尼崎市西向島町15番1 日本山村硝子株式会社内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 藤本 昇 (FUJIMOTO, Noboru); 〒5420081 大阪府大阪市中央区南船場1丁目15番14号 堺筋稲畑ビル2階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: GLASS COMPOSITION AND SEALING MATERIAL

(54) 発明の名称: ガラス組成物及び封着材

(57) Abstract: Disclosed are a glass composition and sealing material highly suitable for the sealing of solid oxide fuel cells due to the glass composition having a thermal expansion coefficient suitable for sealing a solid oxide fuel cell and having a low reactivity with the constituent materials used in the configuration of solid oxide fuel cells. The disclosed glass material for sealing use, which is for sealing solid oxide fuel cells, is characterised by having a composition ratio whereby, in terms of oxides, SiO₂: 40-55 % by mass, Al₂O₃: 0-5.0% by mass, B₂O₃: 0-8.0% by mass, MgO: 20-30% by mass, CaO: 10-24% by mass, and the combined total of MgO and CaO is 40-54% by mass.

(57) 要約: 固体酸化物型燃料電池の封着に適した熱膨張係数を有しつつ固体酸化物型燃料電池を構成する構成材料との反応性の低いガラス組成物を提供し、固体酸化物型燃料電池の封着に好適なガラス組成物ならびに封着材の提供を図ることを目的としている。封着用ガラス組成物に係る本発明は、固体酸化物型燃料電池の封着に用いられる封着用ガラス組成物であって、酸化物換算で、SiO₂: 40~55質量%、Al₂O₃: 0~5.0質量%、B₂O₃: 0~8.0質量%、MgO: 20~30質量%、CaO: 10~24質量%となり、且つ、MgOとCaOの合計が40~54質量%となる組成比を有していることを特徴としている。



WO 2011/105519 A1

明 細 書

発明の名称： ガラス組成物及び封着材

技術分野

[0001] 本発明は、固体酸化物型燃料電池（SOFC）の封着用途に用いられるガラス組成物、及び、固体酸化物型燃料電池の封着に用いられる封着材に関する。

背景技術

[0002] 従来、ガラス粉末は、これを溶融させて金属製部材どうしやセラミックス製部材どうし、あるいは、金属製部材とセラミックス製部材との接着に広く用いられている。

例えば、固体酸化物型燃料電池は、通常、800℃から1000℃の動作温度を必要とするため、セルとこれを取り付ける金属製部材との間の封着には結晶化ガラスと呼ばれるガラスが用いられている。

より具体的な例を挙げると、所定の温度条件で焼成することによって結晶化させることが可能なガラス組成物でガラス粉末を形成させ、シール性を付与させることが求められる部材間に前記ガラス粉末を含有する封着材を充填し、これを焼成することによって前記結晶化ガラスからなる焼成体を前記部材間に形成させて封着を実施することが固体酸化物型燃料電池を作製する際に行われている。

[0003] この種の結晶化ガラスは、一般的に焼成温度による結晶相の変態が少なく、高熱膨張性、高強度であることから固体酸化物型燃料電池の封着に適した材料であるといえる。

このことについて、例えば、下記特許文献1、2には、焼成後の結晶化ガラスが高温域においても高い熱膨張係数を示すガラス組成物について記載がされており、このようなガラス組成物が固体酸化物型燃料電池の封着用途に適していることが記載されている。

[0004] ところで、固体酸化物型燃料電池は、セラミックス多孔質体からなる電解

質材料がアノード材料とカソード材料とによって挟まれたセルを有し、一般的には前記アノード材料としては、ニッケル酸化物とセラミックスとの複合材料が用いられ、前記カソード材料としては、LSM (Lanthanum Strontium Manganite)、LSC (Lanthanum Strontium Cobaltite)、SSC (Samarium Strontium Cobaltite)、LSCF (Lanthanum strontium cobalt ferrite) などが用いられたりしている。

さらに、このように構成されてなるセルを、インターコネクタを介して積層させてスタックを形成させて高出力化を図るような場合には、前記インターコネクタの形成材料としてLSCFが用いられたりしている。

したがって、固体酸化物型燃料電池の封着に用いられるガラス組成物は、単に得られるガラスの熱膨張係数だけではなく、これらの物質との反応性についても考慮されることが望ましい。

[0005] しかし、これまでの封着用ガラス組成物に関する検討においては、これらとの反応性についてはあまり考慮がされておらず、固体酸化物型燃料電池の封着に適した熱膨張係数を有しつつも固体酸化物型燃料電池を構成するこれらの材料との反応性が抑制されたガラス組成物については見いだされていない。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：日本国特開2007-161569号公報
特許文献2：日本国特開2009-46371号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、上記のような問題点に鑑み、固体酸化物型燃料電池の封着に適した熱膨張係数を有しつつ固体酸化物型燃料電池を構成する構成材料との反

応性の低いガラス組成物を提供し、ひいては、固体酸化物型燃料電池の封着に好適な封着材の提供を図ることを目的としている。

課題を解決するための手段

- [0008] 上記課題を解決するための封着用ガラス組成物に係る本発明は、固体酸化物型燃料電池の封着に用いられる封着用ガラス組成物であって、酸化物換算で、 SiO_2 ：40～55質量%、 Al_2O_3 ：0～5.0質量%、 B_2O_3 ：0～8.0質量%、 MgO ：20～30質量%、 CaO ：10～24質量%となり、且つ、 MgO と CaO の合計が40～54質量%となる組成比を有していることを特徴としている。
- [0009] また、上記課題を解決するための封着材に係る本発明は、固体酸化物型燃料電池の封着に用いられる封着材であって、酸化物換算で SiO_2 ：40～55質量%、 Al_2O_3 ：0～5.0質量%、 B_2O_3 ：0～8.0質量%、 MgO ：20～30質量%、 CaO ：10～24質量%となり、且つ、 MgO と CaO の合計が40～54質量%となる組成比を有するガラス組成物からなるガラス粉末を含有していることを特徴としている。

発明の効果

- [0010] 本発明のガラス組成物は、上記のような成分が所定の割合で含まれていることから、固体酸化物型燃料電池の封着に適した熱膨張係数を有し、しかも、固体酸化物型燃料電池を構成する構成材料との反応性が抑制され得る。
- すなわち、本発明によれば固体酸化物型燃料電池の封着に好適な封着用ガラス組成物ならびに封着材が提供され得る。
- [0011] なお、本発明のガラス組成物は、ガラス軟化点（ T_s ）と結晶化ピーク温度（ T_x ）の差が90℃以上であることが好ましい。
- このような好ましい構成を有することによって、焼成時の流動性が良好なものとなるため、封着作業を容易にさせ得る。
- [0012] また、本発明の封着材は、前記ガラス粉末の平均粒径が7～40 μm であることが好ましく、平均粒径が7～10 μm であることがより好ましい。
- このような平均粒径となるように調整することによって、焼成時の挙動が

好適なガラス粉末とすることができ、結晶化の開始が早すぎて焼成時の流動性が不十分になったり、焼成された結晶化ガラスに占めるガラス相の割合が大きくなってしまったりすることを防止させ得る。

- [0013] さらに、本発明の封着材は、該封着材が焼成されてなる焼成体の強度や熱膨張係数の調整を図る上においては、前記ガラス粉末とともにセラミックス粉末を含有させることが好ましく、その場合には、前記ガラス粉末と前記セラミックス粉末との合計量に占める前記ガラス粉末の割合が95質量%以上100質量%未満であり、前記セラミックス粉末の割合が0質量%を超え5質量%以下であることが好ましい。

このようなセラミックス粉末の含有によって、焼成後の焼成体（結晶化ガラスとセラミックス粉末と複合体）の強度や熱膨張係数の調整を容易にさせ得る。

発明を実施するための形態

- [0014] 以下に本発明の封着用ガラス組成物と封着材とについて説明する。

本実施形態の封着材としては、例えば、所定の封着用ガラス組成部からなるガラス原体を粉砕したガラス粉末のみによって構成されたもの、又は、このガラス粉末とともにセラミックス粉末を含むものが挙げられる。

このガラス粉末は、焼成後の結晶化ガラスに所定の熱膨張係数を付与することができ、しかも、焼成時においてLSCFなどとの反応を抑制させ得る点において、以下の成分組成を有するガラス組成物で形成されていることが重要である。

- [0015] すなわち、本実施形態に係る封着用ガラス組成物は、酸化物換算で SiO_2 : 40~55質量%、 Al_2O_3 : 0~5.0質量%、 B_2O_3 : 0~8.0質量%、 MgO : 20~30質量%、 CaO : 10~24質量%となり、且つ、 MgO と CaO の合計が40~54質量%となる組成比を有することが重要である。

- [0016] 以下に、封着用ガラス組成物の各成分について説明する。

本実施形態の封着用ガラス組成物において SiO_2 は、ガラス網目形成成分

であり、ガラス原体の製造時にガラスの安定性を向上させるとともに、粉末化後の焼成においてCaO-MgO-SiO₂系（ディオプサイド等）の高膨張性の結晶を生成させるのに有効な必須成分である。

主としてCaO-MgO-SiO₂系（ディオプサイド等）とMgO-SiO₂系（エンスタタイト、フォルステライト等）の結晶を析出するガラス組成物は、焼成温度による結晶相の変態が少なく、結晶化後のガラスの強度が安定化する傾向がある。

一方、ガラス原体中に結晶が析出していると、これを粉砕して得たガラス粉末は、封着焼成時において結晶化開始が早まり、そのため焼成開始から早期に組成物の流れ性が低下して流動が阻害され、焼成後の焼成体と封着対象物との間に隙間ができるという問題を生じ易いため好ましくない。

[0017] 本実施形態の封着用ガラス組成物においてSiO₂の含有量に上記のような範囲が定められているのはこのような観点に基づくものであり、上記のような下限値が定められているのは、SiO₂の含有量が40質量%未満では、粉末化後の焼成においてCaO-MgO-SiO₂系（ディオプサイド等）の高膨張性の結晶が十分に生成しないおそれを有するためである。

また、SiO₂の含有量が40質量%未満になると、CaO-MgO-SiO₂系（ディオプサイド等）、MgO-SiO₂系（エンスタタイト、フォルステライト等）の変態の少ない結晶の析出が不十分になり、結果として、酸化物電極材料と化学反応を起こしやすくなるおそれを有する。

また、上記のような上限値が定められているのは、SiO₂の含有量が55質量%を超える場合には、SiO₂を大量に含有させる結果CaOやMgOの含有量を相対的に減少させてしまい、CaO-MgO-SiO₂系（ディオプサイド等）、MgO-SiO₂系（エンスタタイト、フォルステライト等）の高膨張性の結晶を十分に生成させることができなくなるおそれを有するためである。

従ってSiO₂の含有量は、通常40質量%以上であり、好ましくは42質量%、より好ましくは45質量%以上とされる。

また、 SiO_2 の含有量は、通常55質量%以下であり、好ましくは53質量%以下とされ、より好ましくは52質量%以下であり、51質量%以下であることが最も好ましい。

すなわち、本実施形態の封着用ガラス組成物における SiO_2 の含有量は、通常、40～55質量%であり、40～53質量%とされることが好ましく、40～52質量%とされることがより好ましい。

特に42～52質量%とされることが好ましく、45～51質量%とされることが最も好ましい。

[0018] 本実施形態の封着用ガラス組成物において Al_2O_3 は、ガラス原体の製造時における安定性を向上させ、結晶化開始温度の調整および金属との接着力を保つために役立つ成分である。

ただし、 Al_2O_3 の含有量が5質量%を超えると焼成後に多くのガラス相を残存させる結果となって熱膨張曲線の直線性が低下するため好ましくない。

従って Al_2O_3 の含有量は、通常、0質量%以上であり、好ましくは0.5質量%、より好ましくは2質量%以上であり、3質量%以上であることが特に好ましい。

また、 Al_2O_3 の含有量は、通常5質量%以下である。

すなわち、本実施形態の封着用ガラス組成物における Al_2O_3 の含有量は、通常、0～5質量%であり、0.5～5質量%とされることが好ましく、より好ましくは1～5質量%であり、2～5質量%とされることが特に好ましい。

[0019] 本実施形態の封着用ガラス組成物において B_2O_3 は、ガラス網目形成成分であり、ガラス原体の製造時におけるガラスの安定性を向上させるとともに、粉末化後の焼成において、ガラスの結晶化温度を低下させ、 $\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系の高膨張性の結晶を生成させるために有効な成分である。

B_2O_3 の含有量に上記のような範囲が定められているのは、この B_2O_3 の含有量が8質量%を超えると、焼成時に結晶化しないガラス相の残存が多く

なり熱膨張曲線の直線性が低下するためである。

また、 B_2O_3 の含有量が8質量%を超えると、融解温度が $1100^{\circ}C$ 以下の結晶が析出し、酸化物電極材料と化学反応を起こしやすくなるため好ましくない。

このようなことから、 B_2O_3 の含有量は、通常、8.0質量%以下であり、6.0質量%以下とすることが好ましく、5.5質量%以下とすることがより好ましい。

したがって、本実施形態における B_2O_3 の含有量は、通常、0~8.0質量%であり、0~6.0質量%とされることが好ましく、0~5.5質量%とされることが特に好ましい。

[0020] 本実施形態の封着用ガラス組成物においてMgOは、 $MgO-B_2O_3$ 系、 $CaO-MgO-SiO_2$ 、 $MgO-SiO_2$ 系の高膨張性結晶の生成に必須の成分である。

本実施形態においてMgOの含有量に上記のような範囲が定められているのは、このMgOの含有量が20質量%未満では、封着焼成後の結晶化ガラスの結晶化度が十分なものにならず、結晶相に対するガラス相の残存割合が多くなるためである。

また、このMgOの含有量が20質量%未満では、 $MgO-B_2O_3$ 系、 $CaO-MgO-SiO_2$ 、 $MgO-SiO_2$ 系の高膨張性結晶が十分に析出なくなり、ガラス焼成体の熱膨張係数が低下しやすくなるため、好ましくない。

一方、MgOの含有量が30質量%を超えると、ガラス原体の製造時における安定性が低下し、ガラス粉末の焼成時における流れ性が低下し流動が阻害されるため好ましくない。

従ってMgOの含有量の下限値は、通常、20質量%とされ、22質量%とされることが好ましい。

また、上限値については、通常、30質量%とされ、29質量%とされることが好ましい。

すなわち、本実施形態におけるMgOの含有量は、通常、20～30質量%であり、22～30質量%とされることが好ましく、22～29質量%とされることがより好ましい。

[0021] 本実施形態の封着用ガラス組成物においてCaOは、CaO-MgO-SiO₂系の高膨張結晶の生成に必須の成分である。

本実施形態においてCaOの含有量に上記のような範囲が定められているのは、CaOの含有量が10質量%未満では封着焼成後の結晶化度が十分向上されずに結晶相に対するガラス相の残存割合が大きくなって固体酸化物型燃料電池の封着に適した耐熱性が付与されないおそれを有するためである。

一方で、上限値が24質量%に定められているのは、24質量%を超えると、融解温度が980℃以下の結晶を析出しやすくなり、焼成後の焼成体に十分な強度が発揮されないおそれを有するだけでなく、酸化物電極と反応しやすくなるおそれを有するためである。

従って、CaOの含有量の下限値は、通常、10質量%とされ、13質量%とされることが好ましい。

また、上限値については、通常、24質量%とされ、16質量%とされることが好ましく、15質量%とされることが特に好ましい。

すなわち、本実施形態におけるCaOの含有量は、通常、10～24質量%であり、10～16質量%とされることが好ましく、10～15質量%とされることが特に好ましい。

[0022] なお、上記MgOとCaOとは、上記のような含有量であることのみならず、これらの含有量の合計が40質量%以上54質量%以下であることが重要である。

このMgOの含有量とCaOの含有量との合計量が、上記のような範囲であることが重要であるのは、これらの合計量が40質量%未満では、封着焼成後の焼成体におけるガラスの結晶化度が十分なものにならず、結晶相に対するガラス相の残存割合が高くなるおそれを有するためである。

即ち、MgOの含有量とCaOの含有量との合計量が40質量%未満では

、ガラス相の残存割合が高くなる結果、焼成後の焼成体に十分な強度が発揮されないおそれを有し、酸化物電極と反応しやすくなるおそれを有するためである。

一方、MgO含有量とCaO含有量の合計が54質量%を超えると、SiO₂やB₂O₃などのガラス網目形成成分が不足し、ガラス原体の製造時における安定性を低下させるおそれを有する。

従って、MgO含有量とCaO含有量の合計は、通常、40質量%以上とされ、42質量%以上とされることが好ましい。

また、上限値については、通常、54質量%とされ、50質量%とされることが好ましく、48質量%とされることが特に好ましい。

すなわち、MgO含有量とCaO含有量の合計は、通常、40～54質量%とされ、好ましくは40～50質量%であり、42～50質量%とされることが特に好ましく、42～48質量%とされることが最も好ましい。

[0023] なお、本実施形態に係る封着材に含有させるガラス粉末は、全てのガラス粉末において酸化物換算での組成比が一致している必要は無く、成分割合の異なるガラス粉末が複数ブレンドされていてもよい。

なお、その場合、全体的な成分割合として上記組成比に合致するのであれば、一部のガラス粉末を上記組成比以外のガラス組成物で形成されたものとすることも可能である。

[0024] さらには、本実施形態においては、封着用ガラス組成物におけるSiO₂、Al₂O₃、B₂O₃、MgO、CaOの各含有量の間には上記のような関係が満たされていれば、得られるガラス原体や結晶化ガラスの物性に対して大きな影響を与えない中性成分を、本発明の効果が著しく損なわれない範囲において加えることができ、このような中性成分を含有するような場合も本発明が意図する範囲のものである。

[0025] このような成分としては、SrO、ZnO、ZrO₂、La₂O₅、TiO₂、BaO、CeO₂、Y₂O₃等が挙げられる。

これらの成分は、その総合計量が3質量%以下であれば、通常、ガラス組

成物の成分として含有させても、封着のための焼成時や、焼成後の結晶化ガラスに対して著しい悪影響を与えない。

一方で、 P_2O_5 などはガラス原体を作製する場合にガラス状態を安定化させやすくなる反面、焼成後の結晶化ガラスに分相を生じさせるとともに耐酸性を著しく低下させるために実質上含有させないことが好ましい。

さらに、第5族から第11族にあたる遷移金属元素成分、中でもCu成分は高温域においてガラスの電気伝導度を向上させる傾向を示すことから絶縁性が求められる固体酸化物型燃料電池の封着材としては不向きな成分であり、実質的に含有させないことが好ましい。

また、NaやKなどのアルカリ金属成分も高温域において電気伝導度を向上させる傾向を示すことから、実質的に含有させないことが好ましい。

[0026] ここで、「実質的に含有させない」との表現については、本明細書においては、不純物レベルで含有されるような場合までをも否定する意図ではなく、例えば、ガラス原体を作製する原材料などに不純物として含まれているレベルであればその含有が許容され得ることを意図するものである。

より具体的には、上記のような成分は、その合計量が酸化物換算で1000ppm以下であれば含有されても問題になるおそれは低く、実質的に含有されていない場合に相当する。

ただし、上記のような問題を発生させるおそれをより確実に防止する意味においては、酸化物換算で、少なくとも、Cu成分が100ppm未満の含有量とされることが好ましく、第5族から第11族にあたる遷移金属元素成分の合計が100ppm以下の含有量とされることがより好ましく、前記合計が30ppm以下の含有量とされることが特に好ましい。

[0027] また、本発明においては、上記のような成分によって構成されるガラス組成物は、その結晶化ピーク温度(T_x)と軟化点(T_s)の差($T_x - T_s$)が90°C以上となるように調整することが好ましい。

結晶化ピーク温度と軟化点の差($T_x - T_s$)が90°C以上であることが好ましいのは、この差が90°C未満では焼成時における流動性が不足して、

緻密な焼成体を得られないおそれを有するとともに、金属およびセラミックスなどの封着対象物と焼成体との間に隙間が生じるおそれを有するためである。

このようなおそれをより確実に防止するためには、上記差 ($T_x - T_s$) は、 95°C 以上であることが好ましい。

なお、この差 ($T_x - T_s$) の値に関して、その上限値は特に限定されるものではないが、通常、 140°C とされる。

なお、結晶化ピーク温度 (T_x) は、例えば、 40mg 程度の試料に対して $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 程度の昇温速度で示差熱分析 (DTA) を行なって、軟化点 (T_s) よりも高温側でかつ最初に見られる発熱ピークのピーク温度を測定することで求めることができる。

[0028] 次に、ガラス粉末ならびに該ガラス粉末を含有する封着材について説明する。

上記に示したような封着用ガラス組成物によってガラス粉末を形成させるには、原料である金属酸化物を調合、混合し溶融 (例えば、 $1400\sim 1550^\circ\text{C}$ で) した後、冷却して得られるガラス原体 (結晶化していない) を乾式粉碎して製造すればよい。

[0029] また、本実施形態においては、ガラス粉末が、焼成時に一旦収縮し、軟化流動しながら金属、セラミックスの表面を濡らすことが求められるため、焼成時の流動性が高いことが求められる。

このためには、上記乾式粉碎の条件により粒径を調整し、平均粒径を $7\sim 40\mu\text{m}$ とすることが好ましく、平均粒径を $7\sim 10\mu\text{m}$ とすることがより好ましく、最大粒径を $250\mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。

例えば、平均粒径が $40\mu\text{m}$ を超えると、封着焼成後の結晶化度が高まらず、結晶相に対するガラス相の残存割合が大きくなるため、耐熱性が低下し、好ましくない。

また、平均粒径が $7\mu\text{m}$ 未満では、微粉の割合が多くなり、金属およびセラミックスの表面を濡らす流動性が低下するため、好ましくない。

また、平均粒径が $7\mu\text{m}$ 未満では、焼成時における粉末表面からの結晶化が早くなって、結晶化ピーク温度 (T_x) を低下させやすくなり、結果として、結晶化ピーク温度と軟化点の差 ($T_x - T_s$) が低下しやすくなることから好ましいものではない。

さらに、平均粒径が $7\mu\text{m}$ 未満では、焼成時に粉末どうしの接着および封着が阻害され、焼成体内部に気泡が生じるおそれを有する点においても好ましくない。

このようなガラス粉末を得る方法としては、湿式粉碎では、水や有機溶剤などを使用して粉碎中のガラス粉末どうしが付着することを抑制させて粉碎効率を高めているため、乾式粉碎に比べると微粉の割合が多くなりやすいため好ましくない。

また、湿式粉碎ではメカノケミカル反応により、ガラス粉末表面が水や有機溶剤などと反応し、焼成時において結晶化開始が早くなることで流動性の低下や焼成体内部の気泡の原因となるため好ましくない。

即ち、このようなガラス粉末を得る方法としては、乾式粉碎を採用することが好ましい。

[0030] ここで、粒子径が過度に小さい微粉では結晶化開始が早くなり、封着焼成時における組成物の流れ性が低下して流動が阻害されるため、封止材の塗布・焼成回数を増加させる必要が生じて製造コストの増加につながり、好ましくない。

一方、粒子径が過度に大きい粗粉は、粉末をペースト化する際、あるいは塗布、乾燥の際に、粉末粒子が沈降し分離するという問題と、結晶化が不均一、不十分となりやすく強度が低下するという問題がある。

上述のようなことから、微粉、粗粉を分級等の操作により取り除くことによって粒径を調整することが好ましい。

すなわち、平均粒径を、 $7\mu\text{m}$ 以上であり、且つ、該平均粒径が、 $40\mu\text{m}$ 以下、好ましくは、 $10\mu\text{m}$ 以下となるように調整しつつ最大粒径が、 $250\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $200\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $150\mu\text{m}$

以下となるように分級操作を行うことが好ましい。

[0031] このガラス粉末は先にも述べたように、単独で、又は、セラミックス粉末（セラミックスフィラー）とともに封着材を構成させることができる。

このセラミックス粉末を含有させることで熱膨張係数の微調整や焼成後のガラスの強度向上を図ることができる。

ただし、このセラミックス粉末は、焼成時における流れ性に大きく影響を与えない程度の含有量で封着材に含有させることが好ましい。

すなわち、ガラス粉末とセラミックス粉末との合計量を100質量%とする場合、前記セラミックス粉末含有量は0.01質量%未満では効果が期待できないおそれを有し、5質量%を超えると流れ性を阻害させるおそれを有する。

このことを考慮すると、ガラス粉末とセラミックス粉末との合計量に占めるセラミックス粉末の含有量は0.01~5質量%とすることが好ましく、0.03~5質量%とすることがより好ましい。さらには、0.03~1質量%とすることが特に好ましい。

[0032] 上記セラミックスフィラーとしては、石英、アルミナ、ジルコニア、マグネシアなどの粉末が挙げられるが、これらに限定されない。

セラミックスフィラーの平均粒径は、好ましくは20 μm 以下、より好ましくは5 μm 以下、さらに好ましくは3 μm 以下であり、かつ最大粒径は、好ましくは106 μm 以下、より好ましくは45 μm 以下、さらに好ましくは22 μm 以下である。

[0033] なお、本実施形態に係る封着材は、上記ガラス粉末とセラミックス粉末（セラミックスフィラー）とをバインダーに分散させたペーストや溶媒に分散させたスラリーなどの形態で固体電解質型燃料電池のセルとこれを取り付けるSUSなどの金属製の部材との間の封着に用いられ得る。

特に、本実施形態に係る封着材は、上記に述べたようなガラス組成物で構成されたガラス粉末が用いられているために焼成後の焼成体の熱膨張係数がこれらの封着に好適な状態となる。

具体的には、焼成後の結晶化ガラスの50～550℃における熱膨張係数が $95 \sim 120 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ とすることができる。

また、上記に述べたようなガラス組成物で構成されたガラス粉末が用いられているために焼成後の熱膨張係数が固体電解質型燃料電池に適した状態になるばかりでなく酸化物電極材料やインターコネクタ用の構成材料としてLSCF ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ 、等)、LSC ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1.0}\text{O}_3$ 、等)、LSM ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$) などのペロブスカイト系酸化物が使用された場合であっても焼成時にこれらとの反応が生じる事が抑制される。

なお、焼成時に上記ペロブスカイト系酸化物とガラスとが反応すると、ペロブスカイト系酸化物の電気伝導性が低下するだけでなく、焼成後のガラス焼成体の絶縁性が低下するおそれを有する。

また、第5族から第11族にあたる遷移金属元素又は、アルカリ金属をガラス組成物に実質的に含有させないことによって固体酸化物型燃料電池の封着材に優れた絶縁性を付与させうる。

[0034] このような封着材を使用するにあたっては、従来の封着材と同様に使用することができ、例えば、印刷により又はディスペンサーによって対象物に塗布した後、850～1100℃で焼成することが可能である。

また、成型助剤と混合後、乾式プレス成型を行い、ガラスの軟化点付近の温度で仮焼成を行った成型体を前記ペーストと組み合わせて用いることもできる。

[0035] このような使用時において、本発明の封着用ガラス組成物は上記のように酸化物電極材料やインターコネクタ用材料等との反応性が抑制されているために、反応を抑制させるためのバッファ層を設けることなく、インターコネクタ材や電極材に封着材を直接塗布して焼成することができ、工程の簡略化が図られ得る。

[0036] なお、ここでは詳述はしないが、封着材に含有させるガラス粉末やその他の材料などに関する技術事項については、本発明の効果が著しく損なわれな

い範囲において、従来公知の技術事項を本発明においても採用することができるものであり、本発明は上記例示に限定されるものではない。

実施例

[0037] 次に実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0038] [ガラス原体及びガラス粉末の製造]

実施例 1～9 及び比較例 1～7

表 1～2 に示すガラス組成となるように原料を調合、混合し、調合原料を白金るつぼに入れて 1400～1550℃で 2 時間熔融後、ガラス原体であるガラスフレークを得た。

ポットミルにこのガラスフレークを入れ、平均粒径が 7～40 μm になるよう調整しつつ粉碎し、その後、目開きが 106 μm の篩にて粗粒を除去し、実施例、及び、比較例のガラス粉末（封着材）とした。

なお、実施例 5 については、ガラス粉末に石英粉末（平均粒径 1.3 μm）を添加し、混合物を封着材として評価した。

[0039] [試験方法]

実施例及び比較例の封着材（ガラス粉末）については、下記の方法により「平均粒径」、「軟化点」、「結晶化ピーク温度」を測定し、焼成後の焼成体の「熱膨張係数」、「LSCF 耐性」を下記の方法により評価した。

[0040] (1) ガラス粉末の平均粒径

レーザー散乱式粒度分布計（日機装社製マイクロトラック HRA）を用いて、体積分布モードの D_{50} の値を求めた。

[0041] (2) 軟化点、結晶化ピーク温度

封着材（実施例 5 においてはガラス粉末とセラミックス粉末との混合品、それ以外はガラス粉末）約 40 mg を白金セルに充填し、DTA 測定装置（リガク社製 Thermo Plus TG8120）を用いて、室温から 20℃/分で昇温させて軟化点（ T_s ）、結晶化ピーク温度（ T_x ）を測定した。

なお、 $(T_x - T_s)$ が 90°C 未満のものは、焼成時の流動性に関して問題を生じさせるおそれを有するため、測定値の横に「×」を併記した。

[0042] (3) 熱膨張係数

得られた粉末を乾式プレスで成型後、 1100°C で焼成を行なった。

得られた焼成体を約 $5 \times 5 \times 15 \text{ mm}$ に切り出し、試験体を作製した。

試験体につき、TMA測定装置（リガク社製 Thermo Plus TMA8310）を用いて、室温から $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温したときに得られる熱膨張曲線から、 50°C と 550°C の2点に基づく熱膨張係数 (α) を求めた。

なお、熱膨張係数が $95 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 未満のものは、金属、セラミックス等とのマッチング性に問題があるため、測定値の横に「×」（不適合）を併記した。

[0043] (4) LSCF耐性

上記(3)で得られた焼成体の上部にLSCF粉末を混合したペーストを塗布し、 1100°C で焼成した。

焼成体を切断し、LSCFと焼成体界面および焼成体表面を観察し、化学反応を起こしているか調べた。LSCFとの反応が実質的にないものを「◎」（特に良好）、LSCFの焼成体内部への浸食が 1 mm 未満のものを「○」（適合）、焼成体内部への侵食が 1 mm 以上または、LSCFおよび焼成体に変色が見られるものを「×」（不適合）とした。

結果を表1～2に示す。

[0044]

[表1]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9
ガラス粉末の組成 (質量%)	SiO ₂	48.7	45.8	51	49	49	49	49	49	40.6
	Al ₂ O ₃	4.7	4.4	4.4	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6
	B ₂ O ₃	2.9	5.5	0	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2	1.8
	MgO	20.3	22.3	22.4	28.5	28.5	28.5	28.5	28.5	30
	CaO	23.4	22	22.2	13.7	13.7	13.7	13.7	13.7	24
	合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	MgO+CaO	43.7	44.3	44.6	42.2	42.2	42.2	42.2	42.2	54
セラミックス粉末	添加の有無 (種類)	なし	なし	なし	なし	有り (石英)	なし	なし	なし	なし
	添加量(質量%)	—	—	—	—	1	—	—	—	—
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷ /°C)		96(O)	96(O)	99(O)	97(O)	95(O)	(90)*	95(O)	97(O)	108(O)
LSCF耐性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
平均粒子径 (μm)		7	7	7	7	7	2	14	37	8
Tx-Ts (°C)		99	102	103	103	91	85(x)	113	111	121

※気泡の存在により熱膨張係数の測定値が実施例4に比べて見かけ上低い値となった。

[0045] [表2]

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
ガラス粉末の組成 (質量%)	SiO ₂	48.7	40.9	51.7	40.6	40.6	59.5	35
	Al ₂ O ₃	3.6	3.9	0.5	3.6	3.6	0.5	4.7
	B ₂ O ₃	7.8	9.9	7.8	7.8	7.8	0	7.8
	MgO	28.4	25.6	16	20	38	20	28.5
	CaO	11.5	19.7	24	28	10	20	24
	合計	100	100	100	100	100	100	100
	MgO+CaO	39.9	45.3	40	48	48	40	52.5
セラミックス粉末	添加の有無 (種類)	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
	添加量(質量%)	—	—	—	—	—	—	—
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷ /°C)		87(x)	99(O)	90(x)	98(O)	99(O)	91(x)	107(O)
LSCF耐性		○	×	○	×	×	◎	×
平均粒子径 (μm)		8	7	10	8	7	8	9
Tx-Ts (°C)		91	102	138	103	140	119	154

[0046] これらの表に見られるように、実施例の封着材は熱膨張係数、及び、LSCF耐性の何れの項目も満足している。

一方、比較例の封着材は、何れかの項目で不適合になっている。

なお、実施例6においては、1100°Cで焼成を行なったところ焼成体の内部に気泡が存在していた。

この気泡を含有している焼成体の熱膨張係数を測定したところ、同一組成の実施例4に比べて低い値が観察された。

これは、気泡の存在によって見かけ上の熱膨張係数が実際の熱膨張係数よりも低く観察されたためであると考えられる。

なお、他の実施例、比較例の封着材（「ガラス粉末」、「ガラス粉末とセラミックス粉末との混合物（実施例5）」）においては、このような気泡の存在は認められなかった。

すなわち、このことから良好なる焼成体を得る上で平均粒径を $7\mu\text{m}$ 以上とすることが重要であることがわかる。

請求の範囲

- [請求項1] 固体酸化物型燃料電池の封着に用いられる封着用ガラス組成物であつて、
酸化物換算で、 SiO_2 ：40～55質量%、 Al_2O_3 ：0～5.0質量%、 B_2O_3 ：0～8.0質量%、 MgO ：20～30質量%、 CaO ：10～24質量%となり、且つ、 MgO と CaO の合計が40～54質量%となる組成比を有していることを特徴とする封着用ガラス組成物。
- [請求項2] 酸化物換算で、 SiO_2 ：40～52質量%、 Al_2O_3 ：0.5～5.0質量%、 B_2O_3 ：0～8.0質量%、 MgO ：20～30質量%、 CaO ：10～24質量%となり、且つ、 MgO と CaO の合計が40～50質量%となる組成比を有している請求項1記載の封着用ガラス組成物。
- [請求項3] 固体酸化物型燃料電池の封着に用いられる封着材であつて、
酸化物換算で SiO_2 ：40～55質量%、 Al_2O_3 ：0～5.0質量%、 B_2O_3 ：0～8.0質量%、 MgO ：20～30質量%、 CaO ：10～24質量%となり、且つ、 MgO と CaO の合計が40～54質量%となる組成比を有するガラス組成物からなるガラス粉末を含有していることを特徴とする封着材。
- [請求項4] 前記ガラス組成物が、酸化物換算で SiO_2 ：40～52質量%、 Al_2O_3 ：0.5～5.0質量%、 B_2O_3 ：0～8.0質量%、 MgO ：20～30質量%、 CaO ：10～24質量%となり、且つ、 MgO と CaO の合計が40～50質量%となる組成比を有する請求項3記載の封着材。
- [請求項5] 前記ガラス粉末の平均粒径が7～40 μm である請求項3又は4記載の封着材。
- [請求項6] 前記ガラス粉末とともにセラミックス粉末が含有されており、前記ガラス粉末と前記セラミックス粉末との合計量に占める前記ガラス粉

末の割合が95質量%以上100質量%未満であり、前記セラミックス粉末の割合が0質量%を超え5質量%以下である請求項3乃至5のいずれか1項に記載の封着材。

[請求項7] 前記ガラス粉末のガラス軟化点 (T_s) と結晶化ピーク温度 (T_x) の差が90°C以上である請求項3乃至6のいずれか1項に記載の封着材。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/054194

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03C8/02(2006.01) i, C03C8/24(2006.01) i, H01M8/02(2006.01) i, H01M8/12(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C03C1/00-14/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

INTERGLAD

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-120648 A (Nippon Electric Glass Co., Ltd.), 29 May 2008 (29.05.2008), claims; examples (Family: none)	1-7
A	JP 2006-56769 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 02 March 2006 (02.03.2006), entire text & US 2006/0019813 A1	1-7

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22 March, 2011 (22.03.11)

Date of mailing of the international search report
05 April, 2011 (05.04.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C03C8/02(2006.01)i, C03C8/24(2006.01)i, H01M8/02(2006.01)i, H01M8/12(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C03C1/00-14/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2011年
日本国実用新案登録公報	1996-2011年
日本国登録実用新案公報	1994-2011年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

INTERGLAD

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2008-120648 A (日本電気硝子株式会社) 2008.05.29, 特許請求の範囲、実施例(ファミリーなし)	1-7
A	JP 2006-56769 A (日本板硝子株式会社) 2006.03.02, & 全文参照 US 2006/0019813 A1	1-7

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22.03.2011

国際調査報告の発送日

05.04.2011

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

増山 淳子

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

4T

9830